

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

Patentschrift  
DE 2540279 C2

Int. Cl. 4:  
C08F 4/24

- 21 Aktenzeichen: P 25 40 279.3-44  
22 Anmeldetag: 10. 8. 75  
23 Offenlegungstag: 24. 3. 77  
25 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 5. 2. 87

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:  
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

72 Erfinder:  
Müller-Tamm, Heinz, Dr., 6700 Ludwigshafen, DE;  
Frielingsdorf, Hans, Dipl.-Ing. Dr., 6702 Bad  
Dürkheim, DE; Merz, Gerhard, Dr., 6710 Frankenthal,  
DE; Gonsior, Leonhard, Dr., 6700 Ludwigshafen, DE;  
Gruber, Wolfgang, Dr., 6710 Frankenthal, DE

56 Im Prüfungsverfahren entgegengehaltene  
Druckschriften nach § 44 PatG:

DE-AS 14 42 818  
DE-OS 21 49 681  
DE-OS 21 03 243

84 Verfahren zum Herstellen eines Katalysators für die Polymerisation von Olefinen

DE 2540279 C2

DE 2540279 C2

BEST AVAILABLE COPY



## Patentanspruch

Verfahren zum Herstellen eines Katalysators für die Polymerisation von Olefinen, wobei man

1. zunächst ein feinteiliges Kieselsäure-Xerogel herstellt, indem man
  - 1.1. von einem 10 bis 25 Gewichtsprozent Feststoff (berechnet als Siliciumdioxid) enthaltenden Kieselsäure-Hydrogel ausgeht,
  - 1.2. aus diesem Hydrogel mittels einer organischen Flüssigkeit aus der Reihe der  $C_1$ - bis  $C_7$ -Alkanole und/oder  $C_3$ - bis  $C_5$ -Alkanole mindestens 60% des in dem Hydrogel enthaltenden Wassers extrahiert,
  - 1.3. das dabei erhaltene entwässerte, mit der organischen Flüssigkeit behandelte Gel solange trocknet, bis bei 180°C unter einem Vakuum von 10 Torr während 30 Minuten kein Gewichtsverlust mehr auftritt (Xerogel-Bildung) und
  - 1.4. das so gewonnene Xerogel auf Teilchen mit einem Durchmesser von 20 bis 2000  $\mu$ m bringt,
2. dann dieses Xerogel aus einer 0,05- bis 5gewichtsprozentigen Lösung von Chromtrioxid in einem  $C_3$ - bis  $C_5$ -Alkanon oder einer 0,05- bis 15gewichtsprozentigen Lösung einer unter den Bedingungen der Stufe 3. in Chromtrioxid übergehenden Chromverbindung in einem  $C_1$ - bis  $C_7$ -Alkanol — wobei das jeweilige Lösungsmittel nicht mehr als 20 Gewichtsprozent Wasser enthalten darf — heraus unter Verdampfen des Lösungsmittels mit der gewünschten Menge Chrom belädt und
3. schließlich das hierbei resultierende Produkt in einem wasserfreien, Sauerstoff in einer Konzentration von über 10 Volumenprozent enthaltenden Gasstrom 10 bis 1000 Minuten auf einer Temperatur von 400 bis 1100°C hält, dadurch gekennzeichnet, daß man in Stufe 1. von einem Kieselsäure-Hydrogel 1.1. ausgeht, das weitgehend kugelförmig ist, einen Teilchendurchmesser im Bereich von 1 bis 8 mm hat und erhalten wird, indem man

- A. in einen unteren Drall stehenden Strom einer wäßrigen Mineralsäure längs sowie tangential zum Strom eine Natrium- bzw. Kaliumwasserglaslösung einbringt,
- B. das dabei entstehende Kieselsäure-Hydrosol in ein gasförmiges Medium tropfenförmig versprüht,
- C. das versprühte Hydrosol in dem gasförmigen Medium zum Hydrogel erstarren läßt und
- D. das so erhaltene weitgehend kugelförmige Hydrogel ohne vorherige Alterung durch Waschen von Salzen befreit.

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen eines Katalysators für die Polymerisation von Olefinen, wobei man

1. zunächst ein feinteiliges Kieselsäure-Xerogel herstellt, indem man

- 1.1. von einem 10 bis 25, vorzugsweise 12 bis 20 und insbesondere 14 bis 20 Gewichtsprozent Feststoff (berechnet als Siliciumdioxid) enthaltenden Kieselsäure-Hydrogel ausgeht,
- 1.2. aus diesem Hydrogel mittels einer organischen Flüssigkeit aus der Reihe der  $C_1$ - bis  $C_7$ -Alkanole und/oder  $C_3$ - bis  $C_5$ -Alkanole mindestens 60%, insbesondere mindestens 90% des in dem Hydrogel enthaltenden Wassers extrahiert,
- 1.3. das dabei erhaltene entwässerte, mit der organischen Flüssigkeit behandelte Gel solange trocknet, bis bei 180°C unter einem Vakuum von 10 Torr während 30 Minuten kein Gewichtsverlust mehr auftritt (Xerogel-Bildung) und
- 1.4. das so gewonnene Xerogel auf Teile mit einem Durchmesser von 20 bis 2000, insbesondere 40 bis 300  $\mu$ m bringt,
2. dann dieses Xerogel aus einer 0,05- bis 5gewichtsprozentigen Lösung von Chromtrioxid in einem  $C_3$ - bis  $C_5$ -Alkanon oder einer 0,05- bis 15gewichtsprozentigen Lösung einer unter den Bedingungen der Stufe 3. in Chromtrioxid übergehenden Chromverbindung in einem  $C_1$ - bis  $C_7$ -Alkanol — wobei das jeweilige Lösungsmittel nicht mehr als 20, vorzugsweise nicht mehr als 5, Gewichtsprozent Wasser enthalten darf — heraus unter Verdampfen des Lösungsmittels mit der gewünschten Menge Chrom belädt und
3. schließlich das hierbei resultierende Produkt in einem wasserfreien, Sauerstoff in einer Konzentration von über 10 Volumenprozent enthaltenden Gasstrom 10 bis 1000 Minuten auf einer Temperatur von 400 bis 1100°C hält.

Verfahren dieser Art sind in einer Reihe von Varianten bekannt; sie führen zu Katalysatoren, die man bei der sogenannten "Phillips-Polymerisation" von Olefinen einsetzt, d. h. der Polymerisation von Olefinen bei Temperaturen von 80 bis 160°C und Olefin drücken von 0,5 bis 40 bar. Vergleiche z. B. die DE-OS 21 49 681, 14 42 818 und 21 03 243.

Die Variationen beim Herstellen der Katalysatoren werden vorgenommen, um bestimmte Ziele zu erreichen, z. B. die folgenden:

- (a) Katalysatoren, die eine erhöhte Ausbeute an Polymerisat zu liefern vermögen, nämlich
  - (a<sub>1</sub>) Katalysatoren mit einer erhöhten Produktivität, d. h. Systeme, bei denen die Menge an gebildetem Polymerisat pro Gewichtseinheit Katalysator erhöht ist bzw.
  - (a<sub>2</sub>) Katalysatoren mit einer erhöhten Aktivität, d. h. Systeme, bei denen die Menge an gebildetem Polymerisat pro Gewichtseinheit Katalysator und pro Zeiteinheit erhöht ist.
- (b) Katalysatoren, die ihre positiven Wirkungen auch bei relativ niedrigen Temperaturen entfalten; — was z. B. für Trockenphasenpolymerisationen von Bedeutung sein kann.
- (c) Katalysatoren, durch welche morphologischen Eigenschaften der Polymerisate in bestimmter Weise beeinflußt werden, etwa im Sinne einer einheitlichen Korngröße und/oder eines hohen Schmelzgewichtes; — was z. B. für die technische Beherrschung der Polymerisationssysteme, die Aufarbeitung der Polymerisate und/oder die Verarbeitbarkeit der Polymerisate von Bedeutung sein kann.

(d) Katalysatoren, die es ermöglichen, auch in Abwesenheit von Molekulargewichtsreglern, wie Wasserstoff, relativ niedermolekulare Polymerisate zu erhalten, d. h. Polymerisate mit einem relativ hohen Schmelzindex (= leichtere Verarbeitbarkeit).

(e) Katalysatoren, die auf spezielle Polymerisationsverfahren zugeschnitten sind; etwa solche, die z. B. entweder auf die spezifischen Besonderheiten der Suspensionspolymerisation oder auf die spezifischen Besonderheiten der Trockenphasenpolymerisation abgestimmt sind.

Nach den bisherigen Erfahrungen gibt es unter den mannigfachen Zielen etliche Ziele, die man durch Modifikationen beim Herstellen der Katalysatoren nur dann erreichen kann, wenn man andere Ziele zurücksetzt.

So ist es zum Herstellen leicht verarbeitbarer Olefinpolymerisate, d. h. Polymerisaten mit niedriger Schmelzviskosität, bisher erforderlich gewesen bei relativ extrem hohen Polymerisationstemperaturen und/oder in Gegenwart relativ sehr großer Mengen von Wasserstoff als Molekulargewichtsregler zu arbeiten. An gravierenden Nachteilen hierdurch ergeben sich z. B. Verkrustungen an den Reaktoroberflächen durch Polymerisat, Entstehung staubförmigen Polymerisats und/oder geringe Produktivität des Katalysators, die es ihrerseits erforderlich machen kann, daß die dann relativ großen Mengen an Katalysatorbestandteilen im Polymerisat in einem zusätzlichen Verfahrensschritt entfernt werden müssen.

Der vorliegenden Erfindung lag u. a. die Aufgabe zugrunde, einen Katalysator aufzuzeigen, mit dem es gelingt, leicht verarbeitbare Olefinpolymerisate herzustellen unter Vermeidung oder starker Verminderung der geschilderten Nachteile.

Es wurde gefunden, daß die gestellte Aufgabe gelöst werden kann mit einem Katalysator, bei dessen Herstellung im Rahmen des eingangs definierten Verfahrens man als Ausgangsmaterial ein Kieselsäure-Hydrogel wählt, das weitgehend kugelförmig und auf spezielle Weise hergestellt worden ist.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist dementsprechend ein Verfahren zum Herstellen eines Katalysators für die Polymerisation von Olefinen, wobei man

1. zunächst ein feinteiliges Kieselsäure-Xerogel herstellt, indem man
  - 1.1. von einem 10 bis 25, vorzugsweise 12 bis 20 und insbesondere 14 bis 20 Gewichtsprozent Feststoff (berechnet als Siliciumoxid) enthaltenden Kieselsäure-Hydrogel ausgeht,
  - 1.2. aus diesem Hydrogel mittels einer organischen Flüssigkeit aus der Reihe der  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkanole und/oder  $C_5$ - bis  $C_7$ -Alkanole mindestens 60%, insbesondere mindestens 90% des in dem Hydrogel enthaltenden Wassers extrahiert,
  - 1.3. das dabei erhaltene entwässerte, mit der organischen Flüssigkeit behandelte Gel solange trocknet, bis bei 180°C unter einem Vakuum von 10 Torr während 30 Minuten kein Gewichtsverlust mehr auftritt (Xerogel-Bildung) und
  - 1.4. das so gewonnene Xerogel auf Teile mit einem Durchmesser von 20 bis 2000, insbesondere 40 bis 300 µm bringt,
2. dann dieses Xerogel aus einer 0,05- bis 5-gewichtsprozentigen Lösung von Chromtrioxid in einem  $C_3$ - bis  $C_7$ -Alkanol oder einer 0,05- bis 15-gewichtsprozentigen Lösung einer unter den Bedingungen der Stufe 3 in Chromtrioxid übergehenden Chromverbindung in einem  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkanol — wobei das jeweilige Lösungsmittel nicht mehr als 20, vorzugsweise nicht mehr als 5 Gewichtsprozent Wasser enthalten darf — heraus unter Verdampfen des Lösungsmittels mit der gewünschten Menge Chrom belädt und
3. schließlich das hierbei resultierende Produkt in einem wasserfreien Sauerstoff in einer Konzentration von über 10 Volumenprozent enthaltenden Gasstrom 10 bis 1000 Minuten auf einer Temperatur von 400 bis 1100°C hält.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man in Stufe 1. von einem Kieselsäure-Hydrogel 1.1. ausgeht, das weitgehend kugelförmig ist, einen Teilchendurchmesser im Bereich von 1 bis 8, insbesondere 2 bis 6 µm hat und erhalten wird, indem man

- A. in einen unter Drall stehenden Strom einer wäßrigen Mineralsäure längs sowie tangential zum Strom eine Natrium- bzw. Kaliumwasserglaslösung einbringt,
- B. das dabei entstehende Kieselsäure-Hydrosol in ein gasförmiges Medium tropfenförmig versprüht,
- C. das versprühte Hydrosol in dem gasförmigen Medium zum Hydrogel erstarren läßt und
- D. das so erhaltene weitgehend kugelförmige Hydrogel ohne vorherige Alterung durch Waschen von Salzen befreit.

Zu dem erfindungsgemäßen Verfahren ist im einzelnen das Folgende zu sagen:

#### 1. Erste Stufe

1.1. Charakteristisch für diese Stufe und für den Erfolg des erfindungsgemäßen Verfahrens in hohem Grad maßgebend ist, daß ein Kieselsäure-Hydrogel eingesetzt wird, das einen relativ hohen Feststoffgehalt hat, weitgehend kugelförmig ist und — insbesondere — auf eine spezielle Weise hergestellt worden ist.

Diese spezielle Weise der Herstellung ist in ihren Unterstufen A. bis C. bekannt. Es wird hierzu verwiesen auf die deutsche Offenlegungsschrift 21 03 243, dort insbesondere auf Seite 3, letzter Absatz bis Seite 7, dritter Absatz sowie Beispiel 1. Das dort Dargelegte und unter die im kennzeichnenden Teil der vorliegenden Erfindung gegebenen Definitionen fallende wird auf dem Weg über das Zitat zum Bestandteil der Offenbarung der vorliegenden Anmeldung gemacht.

Die Unterstufe D., d. h. das Waschen des Hydrogels ist an sich mit keiner Besonderheit verbunden; es kann z. B. zweckmäßigerweise erfolgen nach dem Gegenstromprinzip mit bis zu 80°C warmem und schwach ammoniakalischem (pH-Wert bis etwa 10) Wasser.

1.2. Die Extraktion des Wassers aus dem Kieselsäure-Hydrogel mittels der oben bezeichneten organischen Flüssigkeit kann in üblichen Extraktionsvorrichtungen erfolgen. Geeignete Vorrichtungen sind z. B. Säulensextraktoren. Als organische Flüssigkeit haben sich aus der Reihe der Alkanole die folgen-

den (nach abnehmender Wirksamkeit — nicht jedoch nach abnehmender Wirtschaftlichkeit — geordnet) bewährt: tert-Butanol, i-Propanol, Äthanol und Methanol. Aus der Reihe der Alkanone — die insgesamt gegenüber dem Alkanolen zu bevorzugen sind — hat sich vor allem Aceton bewährt. Es versteht sich von selbst, daß die organische Flüssigkeit aus einem oder mehreren der in Betracht kommenden Individuen bestehen kann, wobei in jedem Fall die Flüssigkeit vor dem Extrahieren weniger als 5 und vorzugsweise weniger als 3 Gewichtsprozent Wasser enthalten sollte.

1.3. Die Überführung des mit der organischen Flüssigkeit behandelten Gels in das Xerogel (Trocknung) kann wiederum in einschlägig üblichen Trocknungsvorrichtungen erfolgen. Dabei erhält man die besten Ergebnisse, wenn man bei Produkttemperaturen von 30 bis 140°C und Drücken von 1 bis 760 Torr trocknet, wobei man — aus Gründen des Dampfdruckes — einer steigenden Temperatur auch einen steigenden Druck zuordnen sollte et vice versa. Durch strömende Schleppgase, etwa Stickstoff, kann der Trocknungsvorgang — insbesondere bei relativ hohen Drücken — beschleunigt werden.

1.4. Das Gewinnen von Xerogel-Teilchen mit einem bestimmten Durchmesser ist an sich mit keiner Besonderheit verbunden. Es kann z. B. in einfacher Weise erfolgen indem man das aus Stufe 1.3. erhaltene Produkt mahlt und durch Sieben fraktioniert.

## 2. Zweite Stufe

Beim Beladen des Xerogels mit der Chromkomponente kann man zweckmäßigerweise so verfahren, daß man das Xerogel in einer Lösung von Chromtrioxid oder einer unter den Bedingungen der Stufe (3) in Chromtrioxid übergehenden Chromverbindung suspendiert (wobei die Mengen so gewählt werden, daß das gewünschte Mengenverhältnis Xerogel : Chrom sich ergibt) und unter dauernder möglichst homogener Durchmischung des Ansatzes dessen flüssige Bestandteile — also Alkanon bzw. Alkanol sowie gegebenenfalls Wasser — abdampft. Hierbei ist es am zweckmäßigsten, bei Temperaturen von 20 bis 150°C und Drücken von 10 bis 760 Torr zu arbeiten. Nicht kritisch ist, wenn das mit der Chromkomponente beladene Xerogel noch eine gewisse Restfeuchte enthält (flüchtige Bestandteile nicht mehr als 20, insbesondere nicht mehr als 10 Gewichtsprozent, bezogen auf das Xerogel). — Im gegebenen Zusammenhang geeignete Chromkomponenten sind vor allem Chromtrioxid sowie Chromhydroxid, ferner lösliche Salze des dreiwertigen Chroms mit einer organischen oder anorganischen Säure, wie Acetat, Oxalat, Sulfat, Nitrat; besonders geeignet sind solche Salze derartiger Säuren, die beim Aktivieren rückstandsfrei in Chrom (VI) übergehen. Auch können Chromverbindungen in Form von Chelaten eingesetzt werden, wie Chromacetylacetonat.

## 3. Dritte Stufe

Diese Stufe dient der Aktivierung des Katalysators; sie kann in einschlägig üblicher Weise durchgeführt werden, d. h. insbesondere unter Bedingungen, die gewährleisten, daß im fertigen Katalysator das

Chrom — zumindest teilweise — nicht in einem anderen als dem sechswertigen Zustand vorliegt. Entsprechende Verfahrensweisen sind z. B. beschrieben in der deutschen Offenlegungsschrift 75 20 467, Blatt 3, Zeile 11 bis Blatt 4, Zeile 3.

Die erfindungsgemäß hergestellten Katalysatoren sind für die Homo- und Copolymerisation von Olefinen, etwa C<sub>2</sub>- bis C<sub>8</sub>- $\alpha$ -Monoolefinen, geeignet; sie sind vor allem bei der Polymerisation von Äthylen von großem Vorteil. Die Polymerisation selbst kann in einschlägig üblicher Weise erfolgen (vgl. dazu etwa die deutsche Patentschrift 10 51 004 grundlegenden Inhalts sowie die dazu bekanntgewordenen Weiterentwicklungen), wobei insbesondere in Suspension sowie in Trockenphase gearbeitet werden kann. Im allgemeinen ist dabei die Mitverwendung von Wasserstoff als Molekulargewichtsregler nicht erforderlich, obwohl man gewünschtenfalls auch solche Regler in relativ sehr kleinen Mengen mitverwenden kann.

Bei der Polymerisation von Olefinen mittels der erfindungsgemäß hergestellten Katalysatoren läßt sich ein erheblicher Vorteil noch dadurch erreichen, daß diese Katalysatoren mit einer besonders hohen Produktivität erhalten werden können. Die Katalysatorbestandteile im Polymerisat sind dann so gering, daß sie dort nicht stören und ihre Entfernung — wozu ein eigener Arbeitsgang erforderlich wäre — im allgemeinen entfallen kann.

## Beispiel

### Herstellung des Kieselsäure-Xerogels

Es wird eine in der Figur der deutschen Offenlegungsschrift 21 03 243 dargestellte Mischdüse mit folgenden Daten benutzt: Der Durchmesser der zylindrischen, aus einem Kunststoffschlauch gebildeten Mischkammer beträgt 14 mm, die Mischraumlänge (einschließlich Nachmischstrecke) 350 mm. Nahe der sumseitig verschlossenen Eintrittsseite der Mischkammer ist eine tangentiale Einlaufbohrung von 4 mm Durchmesser für die Mineralsäure angebracht. Es schließen sich vier weitere Bohrungen mit ebenfalls 4 mm Durchmesser und gleicher Einlafrichtung für die Wasserglaslösung an, wobei der Abstand der Bohrungen voneinander, in Längsrichtung der Mischkammer gemessen, 30 mm beträgt. Für die primäre Mischzone ist demnach das Verhältnis von Länge zu Durchmesser etwa gleich 10. Für die sich anschließende sekundäre Mischzone liegt dieses Verhältnis bei 15. Als Spritzmundstück wird ein flachgedrücktes, leicht nierenförmig ausgebildetes Rohrstück über das Austrittende des Kunststoffschlauches geschoben.

Beschießt wird diese Mischvorrichtung mit 325 l/h 33gewichtsprozentiger Schwefelsäure von 20°C mit einem Betriebsdruck von ca. 2 atü sowie 1100 l/h Wasserglaslösung (hergestellt aus technischem Wasserglas mit 27 Gew.-% SiO<sub>2</sub> und 8 Gew.-% Na<sub>2</sub>O durch Verdünnung mit Wasser) mit einem Litergewicht von 1,20 kg/l und einer Temperatur von ebenfalls 20°C mit einem Druck von ebenfalls ca. 2 atü. In der mit dem Kunststoffschlauch ausgekleideten Mischkammer wird durch fortschreitende Neutralisation ein unbeständiges Hydrosol mit einem pH-Wert zwischen 7 und 8 gebildet, das bis zur vollständigen Homogenisierung noch etwa 0,1 Sekunden in der Nachmischzone verbleibt, bevor es durch das Düsenmundstück als fächerförmiger Flüssigkeitsstrahl in die Atmosphäre gesprüht wird. Der Strahl zer-

teilt sich während des Fluges durch die Luft in einzelne Tropfen, die infolge der Oberflächenspannung in eine weitgehend kugelige Form übergehen und die noch während ihres Fluges innerhalb ca. einer Sekunde zu Hydrogel-Kugeln erstarren. Die Kugeln haben eine glatte Oberfläche, sind glasklar, enthalten etwa 17 Gew.-%  $\text{SiO}_2$  und haben folgende Kurvenverteilung:

- > 8 mm 10 Gew.-%
- 6–8 mm 45 Gew.-%
- 4–6 mm 34 Gew.-%
- < 4 mm 11 Gew.-%

(Die Kornverteilung kann durch Verwendung anderer Düsenmundstücke beliebig variiert werden.)

Die Hydrogel-Kugeln werden am Ende ihres Fluges in einem Waschturm aufgefangen, der nahezu vollständig mit Hydrogel-Kugeln gefüllt ist, und in dem die Kugeln sofort ohne Abkühlung mit ca. 50°C warmem, schwach ammoniakalischem Wasser in einem kontinuierlich verlaufenden Gegenstromprozeß salzfrei gewaschen werden.

Durch Sieben isoliert man die Kugeln, die einen Durchmesser im Bereich von 2 bis 6 mm haben und füllt 112 kg dieser Kugeln in ein Extraktionsfaß mit Zulauf an der Oberseite, einem Siebboden und einem schwanenhalsförmigen Überlauf, welcher an der Faßunterseite angeschlossen ist und den Flüssigkeitsstand im Faß so hoch hält, daß die Hydrogel-Kugeln vollkommen mit Flüssigkeit bedeckt sind. Dann läßt man solange Äthanol mit einer Geschwindigkeit von 60 l/h zulaufen, bis die Dichte des am Überlauf austretenden Äthanol-Wassergemisches bis 0,826 g/cm<sup>3</sup> gesunken ist; es sind dann etwa 95% des in dem Hydrogel enthaltenen Wassers extrahiert.

Die dabei erhaltenen Kugeln werden dann so lange getrocknet (12 Stunden bei 120°C unter einem Vakuum von 15 mm Hg), bis bei 180°C unter einem Vakuum von 10 Torr während 30 Minuten kein Gewichtsverlust mehr auftritt.

Anschließend werden die getrockneten Kugeln gemahlen und durch Sieben die Xerogel-Teile isoliert, die Durchmesser von 40 bis 300 µm haben

#### Herstellung des Katalysators

15 kg des oben beschriebenen Xerogels und 40 Liter einer 4,1 gewichtsprozentigen Lösung von Chrom(III)-nitrat-9-hydrat werden in einen Doppelkonusmischer gefüllt. Unter Rotation des von außen mit Dampf auf 130°C beheizten Mixers wird dann im Wasserstrahlvakuum das Äthanol abdestilliert.

Das dabei resultierende Produkt wird in einem Fließbett, welches von Luft durchströmt wird, für 6 Stunden auf eine Temperatur von 900°C erhitzt und dann wieder abgekühlt. Ab 150°C wird das Fließbett von Stickstoff durchspült, um Sauerstoffspuren (die bei der Polymerisation stören) zu beseitigen.

#### Polymerisation

Es wird gearbeitet mit einem der kontinuierlichen Polymerisation von Äthylen üblichen Reaktor, dessen Reaktionsraum aus einem Rohrkreis von 20 m<sup>3</sup> Inhalt besteht. Der Reaktionsraum ist gefüllt mit einer 40 gewichtsprozentigen Suspension von Polyäthylen in Isobutan, die durch eine Propellerpumpe so rasch umgepumpt wird, daß eine turbulente Strömung vorhanden

ist. In dem Reaktor wird eine Temperatur von 105°C aufrechterhalten.

Im Zuge der kontinuierlichen Polymerisation bringt man stündlich 120 g des Katalysators ein und hält einen Äthylenpartialdruck von 10 bar aufrecht.

Auf diese Weise entstehen stündlich 1535 kg grießförmiges Polyäthylen, die aus dem Reaktor ausgeschleust werden. Das Polyäthylen hat einen Hochbelastungs-Schmelzindex von 60 g/10 min (nach ASTM D 1238) und einen Aschegehalt von etwa 80 ppm.

#### Vergleichsversuch A

Die Herstellung des Katalysators und die Polymerisation erfolgen in Identität mit dem Beispiel, mit der einzigen Ausnahme, daß ein im Handel erhältliches, zur Herstellung von Katalysatoren für die Olefinpolymerisation bestimmtes Xerogel als Ausgangsmaterial für die Herstellung des Katalysators dient.

In diesem Falle wird ein Polyäthylen erhalten, das einen Hochbelastungs-Schmelzindex von 35 g/10 min (nach ASTM D 1238) und einen Aschegehalt von 270 ppm hat.

#### Vergleichsversuch B

Das Beispiel wurde in Identität wiederholt, mit der einzigen Ausnahme, daß zur Herstellung des Katalysators in Stufe 1. als Ausgangsstoff i. d. R. nicht das dort beschriebene Kieselsäure-Hydrogel eingesetzt wurde, sondern die gleiche Menge eines den gleichen Gehalt an Feststoff (berechnet als  $\text{SiO}_2$ ) aufweisenden Kieselsäure-Hydrogels, das gemäß der DE-OS 21 49 681, Beispiel 1, Absatz 1, erhalten worden war.

Bei dieser Arbeitsweise entstanden stündlich 960 kg grießförmiges Polyäthylen mit einem Hochbelastungs-Schmelzindex von 40 g/10 min (nach ASTM D 1238) und einem Aschegehalt von etwa 125 ppm.

